

(51)

Int. CL 2:

C 04 B 35-00

(2)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 04 B 35-04

C 04 B 35-10

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 25 33 862 A1

Behörden-eigentum

(11)

# Offenlegungsschrift 25 33 862

(21)

Aktenzeichen:

P 25 33 862.9

(22)

Anmeldetag:

29. 7. 75

(43)

Offenlegungstag:

26. 2. 76

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

13. 8. 74 Japan 49-92905

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Materialien

(71)

Anmelder:

Kurosaki Yogyo Co, Ltd, Kitakyushu, Fukuoka (Japan)

(74)

Vertreter:

Müller-Bore, W., Dr.; Groening, H.W., Dipl.-Ing.;  
Deufel, P., Dipl.-Chem. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.rer.nat.;  
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W., Dipl.-Phys.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

(72)

Erfinder:

Fujimoto, Shyoichiro, Kitakyushu, Fukuoka; Ueno, Haruyuki,  
Fukuoka (Japan)

*disclosure similar to*

*DE 34 28 252 A1*

*(tar impregnation)*

MÜLLER-BORÉ · GROENING · DEUFEL · SCHÖN · HERTEL

PATENTANWÄLTE

DR. WOLFGANG MÜLLER-BORÉ  
HANS W. GROENING, DIPL.-ING.  
DR. PAUL DEUFEL, DIPL.-CHEM.  
DR. ALFRED SCHÖN, DIPL.-CHEM.  
WERNER HERTEL, DIPL.-PHYS.

S/K 38-1

Kurosaki Yogyo Co., Ltd.  
1-go, 1-ban, Higashihama-machi,  
Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi  
Fukuoka, Japan

---

Verfahren zur Herstellung von feuerfesten  
Materialien

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Materialien, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von solchen feuerfesten Materialien, die eine sehr dichte Struktur und eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber einem durch Wärme bedingten Zersplittern aufweisen.

Eine dichte Struktur von feuerfesten Materialien bestimmt nicht nur deren mechanische Festigkeit sowie ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Korrosion und Erosion, sie bewirkt auch eine Neigung zu einer verminderten Widerstandsfähigkeit gegenüber einem wärmebedingten Zersplittern. Es besteht daher der Bedarf an der Herstellung von feuerfesten Materialien, welche die vorstehend geschilderten günstigen Eigenschaften aufweisen.

609809/0873

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, derartige feuerfeste Materialien herzustellen, d. h. feuerfeste Materialien mit einer sehr dichten Struktur und einer ausgezeichneten Widerstandsfähigkeit gegenüber einem wärmebedingten Zersplittern.

Ferner befaßt sich die Erfindung mit einem Verfahren zur Herstellung von ausgezeichneten feuerfesten Materialien, welche die vorstehend geschilderten Eigenschaften besitzen. Dieses Verfahren besteht darin, ein in Form von Einzelteilchen vorliegendes Sekundärmaterial als Rohmaterial für derartige feuerfeste Materialien einzusetzen, wobei die Teilchengrößenverteilung des Rohmaterials in einen spezifischen Bereich fällt.

Die Erfindung wird nachfolgend näher erläutert, wobei auf die beigefügten Zeichnungen Bezug genommen wird. Es zeigen:

Fig. 1A eine schematische Ansicht einer Grenzstelle, die in aluminiumhaltigen feuerfesten Materialien gemäß vorliegender Erfindung gebildet wird;

Fig. 1B eine vergrößerte Darstellung der in Fig. 1A gezeigten Ausführungsform;

Fig. 2 eine schematische Darstellung der Struktur von herkömmlichen feuerfesten Materialien.

Mit den zunehmend kritischer werdenden Bedingungen in industriellen Öfen steigt der Bedarf an feuerfesten Materialien mit verbesserten Eigenschaften.

Man kann jedes feuerfeste Material entweder als übliches feuerfestes Material oder als feuerfestes Material mit einer hochdichten Struktur auf der Grundlage seiner Struktur einstufen, welche durch die Anzahl und Größen der Körner und Poren definiert wird, ferner durch die Art, in welcher die Poren in dem Material angeordnet sind, sowie die physikalische

Festigkeit des Körpers.

Da gewöhnliche feuerfeste Materialien eine scheinbare Porosität von ungefähr 10 bis 20 Vol.-% besitzen, und die Porosität der Matrix zwischen 30 und 40 Vol.-% liegt, und da die Eindringungsgeschwindigkeit von Schlacke und geschmolzenem Metall schnell in Abhängigkeit mit der Porosität zunimmt, reagieren die korrosiven Mittel in zunehmendem Maß mit den feuerfesten Materialien bei hohen Temperaturen, wodurch die Korrosion und Erosion beschleunigt wird, was eine Zersplitterung der Struktur zur Folge hat.

Andererseits besitzen feuerfeste Materialien mit einer sehr dichten Struktur, die eine scheinbare Porosität von weniger als 10 Vol.-% aufweisen und nach der Schmelzgießmethode oder der Sintermethode hergestellt werden, wobei feine und/oder ultrafeine Teilchen als Rohmaterialien verwendet werden, eine charakteristisch geringe Porosität, hohe mechanische Festigkeit und ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Korrosion und Erosion, sie weisen jedoch eine geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber einem Zersplittern auf. Dieses Verhalten macht sie für eine Verwendung an Stellen ungeeignet, an denen plötzliche Temperaturänderungen auftreten, sowie für einen Einsatz an solchen Stellen, an welchen die Verwendung dieser Typen von feuerfesten Materialien Beschränkungen unterliegt..

Die Erscheinung der wärmebedingten Zersplitterung ist hauptsächlich auf eine plötzliche Temperaturveränderung in den feuerfesten Materialien zurückzuführen, welche eine Entwicklung von Wärmespannungen verursacht. Übersteigen diese Spannungen die Scher- oder Zugfestigkeit der feuerfesten Materialien, dann entwickeln sich Risse innerhalb der Struktur und bewirken das Zersplittern der Materialien. Um ein wärmebedingtes Zersplittern zu verhindern, wird der Einsatz eines Materials mit entweder einem niedrigen Ausdehnungskoeffizienten

oder einer hohen Wärmeleitfähigkeit empfohlen. Diese Materialien werden jedoch deshalb verwendet, um die Entwicklung von Wärmespannungen selbst auszuschließen, und nicht um die Entwicklung von Rissen selbst anzuhalten.

Trotz der Tatsache, daß kein Unterschied in der Zusammensetzung besteht, gilt die Regel, daß ein übliches feuerfestes Material einem feuerfesten Material mit dichter Struktur überlegen ist, wenn man die Widerstandsfähigkeit gegenüber einer wärmebedingten Zersplitterung während des Betriebs vergleicht.

Aus der vorstehend geschilderten Tatsache geht hervor, daß dann, wenn man die Widerstandsfähigkeit gegenüber einem wärmebedingten Zersplittern untersucht, eine enge Beziehung zu der Art des Weges festgestellt wird, in welcher sich ein Riß entwickelt, und zwar entweder linear oder irregulär, da alle feuerfesten Materialien in einem gewissen Ausmaße Risse entwickeln, während irgendeine Beziehung zu der Rißursache in den Hintergrund tritt.

Im allgemeinen entwickelt sich ein Riß in einem feuerfesten Material mit dichter Struktur linear. Die auftretenden Bruchstellen besitzen scharfe und glatte Ränder, während sich ein Riß in einem üblichen feuerfesten Material zick-zack-mäßig oder irregulär entwickelt, wobei der Rand des Bruchs gezackt ist. Der Unterschied zwischen den auftretenden Bruchstellentypen ist auf den Unterschied der Struktur der feuerfesten Materialien zurückzuführen. Die üblichen feuerfesten Materialien bestehen aus einer Zuschlagstoffzone, die eine hohe Dichte und eine höhere Bindefestigkeit aufweist, und einer Matrixzone, die eine geringere Dichte und eine geringere Bindefestigkeit besitzt. Ein durch eine Wärmespannung verursachter Riß beginnt sich zu entwickeln und breitet sich in der schwächeren Matrixzone längs einer Linie mit dem geringsten Widerstand aus, was eine Zick-Zack-Fraktur oder eine unregelmäßige

Fraktur zur Folge hat. Im Falle eines feuerfesten Materials mit einer dichten Struktur, die gleichmäßig strukturiert ist und eine gleichmäßige Bindefestigkeit aufweist, entwickelt sich ein Riß in einer geraden Linie, da keine Zone schwächer ist als die andere.

Aufgrund der Berücksichtigung der vorstehenden Ausführungen beruht die Erfindung auf der Erkenntnis, daß in einem feuerfesten Material mit dichter Struktur dann, wenn die schwächere Matrixzone auf einem Minimum gehalten und unregelmäßig ähnlich derjenigen eines üblichen feuerfesten Materials verteilt wird, eine Wärmespannung unregelmäßige und keine linearen Risse verursacht, so daß die Widerstandsfähigkeit gegenüber einem wärmebedingten Zersplittern erhöht wird, ohne daß dabei Vorteile eines feuerfesten Materials mit dichter Struktur verloren gehen wie im Falle eines üblichen feuerfesten Materials, da seine Struktur dicht und ungleichmäßig ist und sich Risse infolge einer Wärmespannung durch die schwächere Zone in dergleichen Weise wie im Falle eines üblichen feuerfesten Materials entwickeln, wodurch das Zersplittern des feuerfesten Materials schwierig wird, und es damit eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber einem Zersplittern aufweist.

Durch die Erfindung wird ein Verfahren zur Verfügung gestellt, bei dessen Durchführung eine Zone mit niedriger Dichte sowie mit einer schwächeren Bindefestigkeit erzeugt werden kann, die unregelmäßig bis zu einem minimalen Ausmaß in feuerfesten Materialien mit dichter Struktur verteilt ist. Beispielsweise wird ein feuerfestes Material mit dichter Struktur, das nach der Sinterungsmethode hergestellt wird, gewöhnlich in der Weise hergestellt, daß das Rohmaterial zu einem feinen und/oder ultrafeinen Pulver mit Teilchen mit einer Größe von weniger als  $74\text{ }\mu\text{m}$  vermahlen wird, worauf die erhaltenen Teilchen klassiert werden, verschiedene Materialien miteinander vermischt werden, das Produkt verformt und gesintert wird, um es zu schrumpfen und zu verdichten.

An dieser Stelle erscheint es zweckmäßig, die Verformungsmethode unter Einsatz der vorstehend geschilderten feinen und/oder ultrafeinen Pulver zu erörtern. Die Teilchen des feinen und/oder ultrafeinen Pulvers besitzen eine erhöhte Oberfläche und sind von einer großen Menge Luft umgeben, die das Verformungsverfahren beeinflusst. Um dieses Problem zu vermeiden, wird im allgemeinen eine Vergrößerung oder Granulierung dieser Teilchen aus dem ultrafeinen Pulver nach irgendeiner geeigneten Methode vorgenommen, beispielsweise unter Verwendung eines Granulators, eines Sprühtrockners oder einer Pelettisierungsvorrichtung.

Agglomerate, die unter Bildung größerer Teilchen aus feinen und/oder ultrafeinen Teilchen zusammengebracht werden, werden nachfolgend im allgemeinen als sekundäre Einzelteilchen bezeichnet, und zwar im Vergleich zu solchen feinen und/oder ultrafeinen Teilchen, die als Rohmaterial verwendet und als primäre Einzelteilchen bezeichnet werden.

Was die Vergrößerungsmethode betrifft, so sind verschiedene Methoden zur Herstellung der sekundären Einzelteilchen anwendbar. Ursprünglich wurden primäre Einzelteilchen unter Bildung von größeren Agglomeraten durch Hochdruckverformen oder Kompaktieren zusammengebracht, worauf die erhaltenen Agglomerate zur Erzielung geeigneter Größen zur Herstellung der sekundären Einzelteilchen zerstoßen wurden. Diese wurden gesiebt, um eine Charge mit der gewünschten Teilchengrößenzusammensetzung herzustellen. Neuerdings wird jedoch eine Granulierung durchgeführt, die sich einer Sprühtrocknungsmethode bedient, um die sekundären Einzelteilchen herzustellen.

Zusätzlich zu diesen zwei Methoden kommen verschiedene herkömmliche Methoden in Frage, beispielsweise ein Extrudieren in Kombination mit einem Zerstoßen und einer Knollenbildung, falls dies die Umstände erfordern.

Die auf diese Weise hergestellten sekundären Einzelteilchen lassen sich größenordnungsmäßig wie folgt klassifizieren:

Klassifizierung der sekundären Einzelteilchen	Teilchengröße
Grobes Korn	größer als 1 mm
Zwischenkorn	0,5 - 1 mm
Feines Korn	0,1 - 0,5 mm
Feines Pulver	kleiner als 0,1 mm

Stimmt man die Menge der Teilchen, die unter die vorstehend angegebenen Teilchengrößen fallen, auf ein bestimmtes Verhältnis ab, insbesondere die Menge der feinen Körner sowie des feinen Pulvers der sekundären Einzelteilchen, dann läßt sich eine unregelmäßige Verteilung einer Matrix mit geringer Dichte innerhalb der Struktur während des Brennens des feuerfesten Materials erzielen, so daß Risse infolge einer Wärmespannung gesteuert werden können. Daher ist ein wesentliches Merkmal der Erfindung in einem Verfahren zu sehen, welches darin besteht, die feinen und/oder ultrafeinen Teilchen des Rohmaterials unter Bildung der sekundären Einzelteilchen zu granulieren, die Teilchengrößenzusammensetzung auf ein bestimmtes Verhältnis der auf diese Weise hergestellten sekundären Einzelteilchen einzustellen, und eine Verformung und Sinterung durchzuführen, wobei eine unregelmäßige Verteilung der Matrix in dem feuerfesten Material mit dichter Struktur erzielt wird, wodurch die Widerstandsfähigkeit gegenüber einem wärmebedingten Zersplittern erhöht wird.

Form- und Brennversuche, bei deren Durchführung eine Mischung aus Materialien mit verschiedenen Teilchengrößenzusammensetzungen verwendet wurden, haben gezeigt, daß eine größere Menge des feinen Pulvers in den sekundären Einzelteilchen ungünstige Ergebnisse im Hinblick auf die Widerstandsfähigkeit gegenüber einem Zersplittern der gebrannten feuerfesten



Materialien ergibt. Ferner wurde gefunden, daß die Widerstandsfähigkeit gegenüber einem Zersplittern von der Menge der sekundären Einzelteilchen mit einer Teilchengröße von weniger als 0,1 mm abhängt. Außerdem hat es sich herausgestellt, daß die Menge der sekundären Einzelteilchen unterhalb 10 Gew.-% liegen sollte (wobei die Prozentangaben sich auf Gewichtsprozent beziehen, sofern nicht anders angegeben ist). Je kleiner die Menge ist, desto bemerkenswerter ist die Erhöhung der Zersplitterungsbeständigkeit.

Verwendet man primäre Einzelteilchen mit einer Teilchengröße, die unterhalb 0,1 mm liegt, dann kann dann, wenn die Gesamtmenge der primären Einzelteilchen plus der sekundären Einzelteilchen unterhalb 10 % liegt, das Verformen unter Verwendung einer Ölpresse ohne Lamenierung durchgeführt werden, wobei die Zersplitterungswiderstandsfähigkeit erhöht wird. In diesem Falle wird eine kleine Abnahme der Schüttdichte beobachtet.

Die Menge der sekundären Einzelteilchen, deren feine Körner größer sind als das feine Pulver und eine Größe von 0,1 bis 0,5 mm aufweisen, sollte zwischen 0 und 30 % liegen, um ein feuerfestes Material mit einer dichten Struktur zu erhalten.

Je kleiner die Menge ist, desto stärker wird die Widerstandsfähigkeit gegenüber einem Zersplittern erhöht. Liegt die Menge an feinen Körnern mit einer Größe von 0,1 bis 0,5 mm oberhalb 40 %, dann nimmt die Schüttdichte merklich ab, wobei jedoch die Zersplitterungswiderstandsfähigkeit erhöht wird. Es ist dann notwendig, die Menge der feinen Körner auf weniger als 30 % zur Erzielung eines feuerfesten Materials mit dichter Struktur zu halten.

Die günstigsten Ergebnisse bezüglich der Zersplitterungswi-

derstandsfähigkeit eines feuerfesten Materials mit dichter Struktur werden dann erhalten, wenn die Mengen an feinem Pulver, feinen Körnern und groberen Körnern innerhalb eines spezifischen Bereiches gehalten werden. Die Menge der feinpulverisierten sekundären Einzelteilchen mit einer Größe von weniger als 0,1 mm sollte zwischen 0 und 10 % liegen, wobei in einigen Fällen die primären Einzelteilchen selbst allein oder zusätzlich zu den sekundären Einzelteilchen dieser Größe eingesetzt werden. Die Menge der feinen Teilchen des sekundären Einzelteilchenmaterials mit einer Größe von 0,1 bis 0,5 mm sollte zwischen 0 und 30 % liegen, während sich der Rest aus sekundären Einzelteilchen zusammensetzt, die größer sind als die Zwischenkorngröße und größer als 0,5 mm. Je kleiner die Mengen an feinpulverisierten Materialien und feinkörnigen sekundären Einzelteilchen sind, und zwar innerhalb der vorstehend angegebenen Bereiche, desto günstigere Ergebnisse werden erhalten. Auf diesen Erkenntnissen basiert die vorliegende Erfindung.

Die Fig. 1A und 1B sind schematische Darstellungen von beispielsweise aluminiumhaltigen feuerfesten Materialien, welche die Struktur der Materialien zeigen, die durch Ausformen und anschließendes Brennen einer Mischung mit einer Teilchengrößenzusammensetzung erhalten werden, welche aus 5 % sekundärer Einzelteilchen mit einer Größe von 0,1 mm, 15 % sekundärer Einzelteilchen mit einer Größe von 0,1 bis 0,5 mm, 30 % sekundärer Einzelteilchen mit einer Größe zwischen 0,5 und 1 mm und 50 % sekundärer Einzelteilchen mit einer Größe von 1 bis 3 mm gemäß obigem Konzept bestehen. Die Fig. 1A zeigt in schematischer Weise eine Grenzzone, die zwischen den feinpulverigen und feinkörnigen sekundären Einzelteilchen und den sekundären Einzelteilchen mit Zwischengrößen und grobkörnigen sekundären Einzelteilchen in aluminiumhaltigen feuerfesten Materialien gebildet werden. Die Fig. 1B zeigt

in vergrößerter Weise die Grenzzone. In Fig. 1A bedeutet die Bezugszahl 1 die grobkörnigen sekundären Einzelteilchen, die Bezugszahl 2 die grobkörnigen sekundären Einzelteilchen, die durch Granulierung gebildet worden sind, die Bezugszahl 3 die sekundären Einzelteilchen mit Zwischengröße und die Bezugszahl 4 die Grenzzone, die aus den feinkörnigen sekundären Einzelteilchen gebildet worden ist.

Die Fig. 1B ist eine vergrößerte Darstellung der genannten Zone. Durch die Bezugszahl 1 werden die groben sekundären Einzelteilchen, durch die Bezugszahl 5 die feinpulverisierten sekundären Einzelteilchen und durch die Bezugszahl 6 die feinkörnigen sekundären Einzelteilchen wiedergegeben. Die groben sekundären Einzelteilchen sowie diejenigen mit einer Zwischengröße bilden eine hochdichte Zone, während die Grenzzone eine Zone geringer Dichte darstellt. Diese Heterogenität der Struktur erhöht die Widerstandsfähigkeit gegenüber einem Zersplittern. Durch Wärmespannungen erzeugte Risse entwickeln sich zick-zack-artig über diese Zone geringer Dichte hinweg. Diese Zone spielt eine gewisse Rolle in bezug auf die Erhöhung der Dichte der Struktur, wobei ihren Poren eine geringere Bedeutung zukommt, d. h. daß den Zwischenräumen keine ins Gewicht fallende Bedeutung zugemessen werden muß.

Die Widerstandsfähigkeit gegenüber einem Zersplittern wird erhöht, ohne daß dabei eine Abnahme der Porosität erfolgt, wenn feinteilige sekundäre Einzelteilchen in entsprechender Weise in die Grenzzone eingemischt werden, welche durch die feinkörnigen sekundären Einzelteilchen gebildet wird. Durch Einmischen eines Überschusses an feinpulverisierten sekundären Einzelteilchen wird eine Vereinigung der groben Einzelteilchen sowie der Einzelteilchen mit Zwischengröße mit der Grenzzone bewirkt. Diese Struktur wird homogen, wodurch die Widerstandsfähigkeit gegenüber einem Zersplittern abnimmt.

Die vorstehend beschriebenen Eigenschaften werden nicht nur in aluminiumhaltigen feuerfesten Materialien beobachtet, sondern im Falle von allen feuerfesten Materialien, die aus sekundären Einzelteilchen oder aus basischen (beispielsweise Magnesia, Magnesia-Chrom, Chrom-Magnesia oder Magnesia-Aluminiumoxid), sauren (beispielsweise Aluminiumoxid-Siliziumdioxid, Zirkon oder Zirkonoxid) sowie neutralen (beispielsweise Aluminiumoxid oder Chromoxid) feinen und/oder ultrafeinen Materialien hergestellt werden.

In allen Fällen werden feuerfeste Materialien mit einer ausgezeichneten Zersplitterungsbeständigkeit und einer Struktur erhalten, die der in Fig. 1 gezeigten ähnlich ist. Zur Durchführung der Erfindung können ein Binde- und Sinterungsmittel, das gewöhnlich eingesetzt wird, anstelle der Hauptmaterialien verwendet werden. Es ist zweckmäßig, das Formen unter einem ausreichenden Formungsdruck durchzuführen, so daß die sekundären Einzelteilchen nicht vollständig zerstört werden.

Um die Überlegenheit der erfindungsgemäß erhaltenen feuerfesten Materialien im Vergleich zu den Materialien zu zeigen, die nach üblichen Methoden erhalten werden, dient die schematische Darstellung gemäß Fig. 2, welche die Struktur von üblichen feuerfesten Materialien wiedergibt. In dieser Darstellung zeigt die Bezugszahl 7 die Matrixzone, während durch die Bezugszahl 8 der Zuschlagsstoff wiedergegeben wird. Aus einem Vergleich dieser Darstellung mit der Darstellung gemäß Fig. 1 geht hervor, daß die Struktur von dichtstrukturierten feuerfesten Materialien, die erfindungsgemäß erzielt wird, aus einer sehr kleinen Zone geringer Dichte und einer großen Zone hoher Dichte besteht.

Demgegenüber weisen übliche feuerfeste Materialien eine große Matrixzone mit geringer Dichte auf.

Daraus geht hervor, daß die erfindungsgemäß hergestellten dichtstrukturierten feuerfesten Materialien nicht nur die angestrebte hochdichte Struktur besitzen sondern auch eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber einem Zersplittern aufweisen, da die Struktur aus einer großen Zone aus einer hochdichten Struktur und einer kleinen Zone mit einer niedrig-dichten Struktur besteht.

#### Beispiel 1

Zu einem aluminiumhaltigen Rohmaterial, das aus einem feinen und/oder ultrafeinen Pulver mit einer Teilchengröße von weniger als 44  $\mu$ m besteht, werden 3 Gew.-% Polyvinylalkohol zugesetzt, worauf nach einem Vermischen und Erhitzen die rohe Mischung in üblicher Weise granuliert wird, beispielsweise durch Pelletisieren, Verpressen, Extrusion, Schlickerguß oder Sprühtrocknen, wobei vorherbestimmte Größen aus groben oder feinen Körnern mit bis zu 5 mm erhalten werden.

Anschließend an das Granulierungsverfahren wird gesiebt. Dabei wird das hergestellte Produkt in die folgenden fünf Gruppen mit der gewünschten Teilchengröße klassifiziert:

- 3 - 5 mm
- 1 - 3 mm
- 0,5 - 1 mm
- 0,1 - 0,5 mm
- weniger als 0,1 mm

Die auf diese Weise hergestellten sekundären Einzelteilchen mit verschiedenen Teilchengrößen werden anschließend rekonstituiert, um sie zum Verformen einer Charge mit der gewünschten Teilchengrößenzusammensetzung, die aus der folgenden Tabelle I hervorgeht, bereitzumachen. Die auf diese Weise erhaltene Charge wird zu Grünprodukten mit einer Abmessung von

300 x 200 x 150 mm und einem hohen Druck von 900 kg/cm<sup>2</sup> unter Einsatz einer Ölpresse verformt. Diese Produkte werden anschließend bei einer Temperatur von 1700°C während einer Zeitspanne von 10 Stunden gebrannt, wobei die gewünschten feuerfesten Materialien erhalten werden, deren charakteristische Eigenschaften aus der Tabelle I hervorgehen.

Tabelle I

	Nr.1*	Nr. 2	Nr. 3*	Nr.4	Nr.5	Nr.6	Nr.7	Nr.8	Nr.9	***
Teilchengröße										
3 - 5 mm							30	30		
1 - 3 mm			60	60	50	50	40	40	50	
0,5 - 1 mm	40	60	5	30	30	30	15	30	20	
0,1 - 0,5 mm	40	30	5	0	15	20	15	0	30	
kleiner als 0,1 mm	20	10	30	10	5	0	0	0	0	
scheinbares spezifisches Gewicht	3,78	3,83	3,82	3,76	3,87	3,80	3,86	3,88	3,81	
Schüttdichte	3,46	3,54	3,55	3,61	3,64	3,62	3,64	3,53	3,52	3,22
scheinbare Porosität, Vol-%	8,3	7,5	6,9	4,1	6,0	6,5	4,2	8,6	9,2	15,6
Plattensersplitterungstest, Anzahl der Zyklen** 1		3	1	6	6	7	11	12	11	20

Bemerkung: \*Nr. 1 und Nr. 3 sind Vergleichsversuche

\*\* Testbedingungen:

Proben für den Test bestehen aus einem Standardziegel mit einer Abmessung von 230 x 114 x 65 mm. Der Test besteht darin, eine Seite der Probe in einem Laborofen auf eine Temperatur von 1200°C während einer Zeitspanne von 15 Minuten zu erhitzen und sie anschließend in kalter Luft zu wiederholen,

wobei dieses Erhitzen und Abkühlen wiederholt werden. Es wird die Anzahl der Zyklen angegeben, denen die Probe ohne Zersplitterung widersteht.

\*\*\* Eigenschaften eines herkömmlichen feuerfesten Materials, das aus einem Zuschlag und einer Matrix besteht.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die erfindungsgemäß hergestellten feuerfesten Materialien bezüglich ihrer Struktur als auch ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Zersplitterung im Vergleich zu den bekannten Materialien überlegen.

#### Beispiel 2

Polyvinylalkohol wird in einer Menge von 3 Gew.-% einem Magnesiarohmaterial zugesetzt, das sich aus einem feinen und/oder ultrafeinen Pulver aus primären Einzelteilchen mit einer Teilchengröße von weniger als  $44\text{ }\mu\text{m}$  zusammensetzt, worauf das feine und/oder ultrafeine Pulver in der vorstehenden Rohmischung zu sekundären Einzelteilchen mit einer größeren Korngröße durch Vermischen und Erhitzen verformt wird. Anschließend an die vorstehend geschilderte Granulierung wird das erhaltene Produkt in fünf Größengruppen durch Sieben aufgeteilt.

Die auf diese Weise erzeugten sekundären Einzelteilchen mit verschiedenen Teilchengrößen werden anschließend zur Herstellung einer Charge mit der in der Tabelle II angegebenen Teilchengrößenverteilung rekonstituiert. Die auf diese Weise erhaltene Charge wird zu einem Produkt mit einer Standardform mit einer Abmessung von  $300 \times 20 \times 150\text{ mm}$  unter einem Druck von  $900\text{ kg/cm}^2$  unter Verwendung einer Ölpresse verformt. Diese Produkte werden abschließend bei einer Temperatur von  $1700^\circ\text{C}$  während einer Zeitspanne von 10 Stunden zur Herstellung der gewünschten feuerfesten Materialien gebrannt, deren Eigenschaften aus der Tabelle II hervorgehen.

Tabelle II

	Nr. 1*	Nr. 2 *	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
Teilchengröße						
3 - 5 mm		15	25	20	25	40
1 - 3 mm	10	45	45	50	40	40
0,5 - 1 mm	20	15	15	20	5	20
0,1 - 0,5 mm	40	15	10	10	30	0
kleiner als 0,1 mm	30	20	5	0	0	0
scheinbares spe- zifisches Ge- wicht	3,31	3,40	3,33	3,33	3,35	3,40
Schüttdichte	3,26	3,11	3,23	3,19	3,08	3,10
scheinbare Po- rosität, Vol.-%	1,2	8,3	2,9	4,3	8,0	8,80
Plattensersplit- terungstest, An- zahl der Zyklen**	1	1	6	7	7	8

## Bemerkungen:

\* Nr. 1 und Nr. 2 sind Vergleichsversuche

\*\* Die Bedingungen für den Plattensersplitterungstest sind die gleichen wie im Zusammenhang mit der Tabelle I angegeben worden ist.

Aus den vorstehenden Ergebnissen ist zu ersehen, daß die erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien sowohl bezüglich ihrer Dichte als auch ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber einem Zersplittern den bekannten Materialien überlegen sind.



P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Materialien, bei dessen Durchführung sekundäre Einzelteilchen als feste Massen verwendet werden, die aus feinen und/oder ultrafeinen Teilchen mit einer Größe von weniger als 74  $\mu$ m hergestellt worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß die sekundären Einzelteilchen durch ein übliches Granulierungsverfahren aufgebaut werden, die auf diese Weise hergestellten sekundären Einzelteilchen durch Sieben in eine Anzahl von Gruppen von Teilchen aufgetrennt werden, wobei jede Gruppe sich größenmäßig von der anderen Gruppe unterscheidet, die Charge in der Weise rekonstituiert wird, daß folgende Teilchenzusammensetzung erzielt wird:

feines Pulver aus sekundären Einzelteilchen und/oder primären Einzelteilchen mit einer Teilchengröße von weniger als 0,1 mm	0 bis 10 Gew.-%
---	-----------------

Körner mit einer Zwischengröße aus sekundären Einzelteilchen mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 0,5 mm	0 bis 30 Gew.-%
---	-----------------

grobkörnige sekundäre Einzelteilchen mit einer Teilchengröße von mehr als 0,5 mm	Rest der Mischung,
--	--------------------

die auf diese Weise rekonstituierte Charge verformt und abschließend das verformte Material gebrannt wird, wobei feuerfeste Materialien mit einer dichten Struktur und einer hohen Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Zersplitterung erzeugt werden.

FIG. 1A

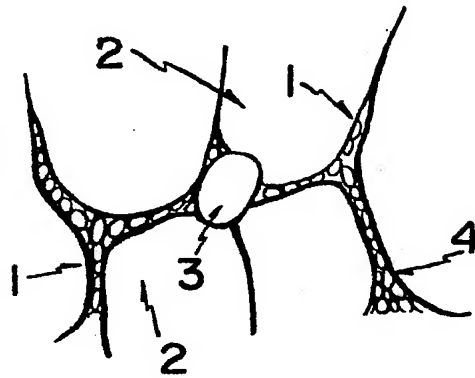


FIG. 1B

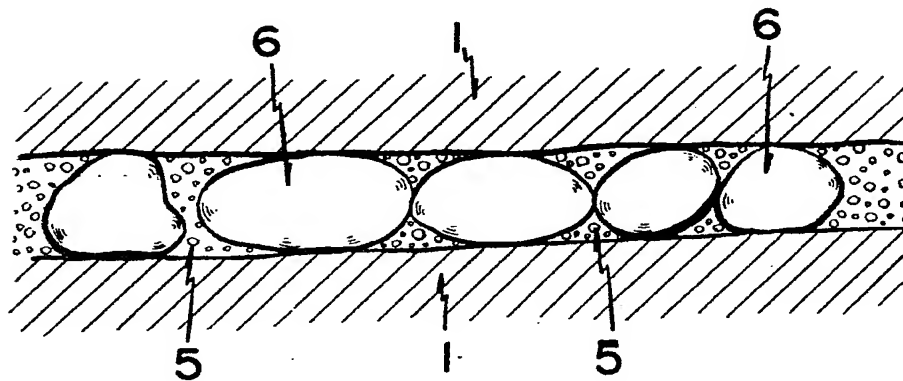


FIG. 2

